

PC-89-0  
12/19

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—115216

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 29 D 3/02

識別記号  
1 0 6

庁内整理番号  
7224—4F

⑭ 公開 昭和56年(1981)9月10日

発明の数 4  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ プリプレグ材料及びその製造法

⑯ 特 願 昭55—7549

⑰ 出 願 昭55(1980)1月24日

⑱ 発 明 者 桑島秀次

日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社茨城研究所内

⑲ 発 明 者 四家良

日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社茨城研究所内

⑲ 発 明 者 渡辺武美

日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社茨城研究所内

⑲ 発 明 者 安田雅昭

日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社茨城研究所内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番  
1号

㉑ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

プリプレグ材料及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 長繊維からなる織布と短繊維からなる層を重ね合わせ、これに熱硬化性樹脂組成物を含浸させ、熱硬化性樹脂を半硬化状態としてなるプリプレグ材料。
2. 短繊維を液状の熱硬化性樹脂組成物に分散し、この短繊維を含む熱硬化性樹脂組成物をフィルムに塗工したのち長繊維からなる織布と貼り合わせ、さらに両面をフィルムで覆ったのち熟成工程において熱硬化性樹脂の一部を長繊維からなる織布に含浸させるとともに熱硬化性樹脂を半硬化状態にすることを特徴とするプリプレグ材料の製造法。
3. 短繊維の層を長繊維からなる織布の上に形成したものと液状の熱硬化性樹脂組成物を塗工したフィルムを液状の熱硬化性樹脂物が短繊維の層又は長繊維からなる織布のいずれか

に面するようにして貼り合わせ、さらにフィルムを有しない面をフィルムで覆ったのち熟成工程においてフィルム面の熱硬化性樹脂組成物を短繊維の層及び連続な長繊維からなる織布に含浸させるとともに、熱硬化性樹脂を半硬化状態にすることを特徴とするプリプレグ材料の製造法。

4. 長繊維からなる織布に液状の熱硬化性樹脂組成物を吹き付け、この上にさらに短繊維からなる層を形成させたもの又は長繊維からなる織布の上に短繊維からなる層を形成させ、この上に液状の熱硬化性樹脂組成物を吹き付けたものの両面をフィルムで覆い、熟成工程において吹き付けた熱硬化性樹脂組成物を短繊維からなる層及び長繊維からなる織布に含浸させるとともに熱硬化性樹脂を半硬化状態にすることを特徴とするプリプレグ材料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプリプレグ材料及びその製造法に関

する。

従来、プリプレグ材料を用いて高強度が要求される材料例えば複雑な断面形状を有するL形材料やリブで補強されたL形材料、さらに軽量化されたブーリーなどは連続な一方向の長繊維を基材としたプリプレグ材料を金型にセットもしくは巻き付け、又は連続な長繊維からなる織布を基材としたプリプレグ材料を所定の幅に切断したテープを金型にセットし、もしくは巻き付けたのち、これを加熱加圧成形することにより製造されていた。

しかるに前述のごとき複雑な断面形状を有するものでは連続な一方向の長繊維からなるプリプレグ材料では、繊維と同じ方向は補強効果が大きいが繊維と直角方向には補強効果がほとんど期待されないため使用できず、もしくは、使用しても強度が低くて実用的ではない。また長繊維からなる織布を基材とし、所定の幅に切断したテープ状のプリプレグ材料を用いた場合には例えば第1図に示したブーリーのような形状

オブ・ザ・プラスチック・インダストリー・インコーポレーテッド、第34回アニュアル・テクニカル・カンファレンス、21D、The Society of the Plastics Industry, Inc. 34th Annual Technical Conference, 21D)、この材料でも、繊維方向と繊維に直角方向の曲げ強さや引張り強さは $\frac{1}{50}$ 乃至 $\frac{1}{5}$ であり高強度が要求される構造材料としては不十分なものである。本発明になるプリプレグ材料はこれらの欠点を解決し高強度の構造材料を与えるものである。

本発明は、長繊維からなる織布と短繊維からなる層を重ね合わせ、これに熱硬化性樹脂組成物を含浸させ、熱硬化性樹脂を半硬化状態としてなるプリプレグ材料、短繊維を液状の熱硬化性樹脂組成物に分散し、この短繊維を含む熱硬化性樹脂組成物をフィルムに塗工したのち長繊維からなる織布と貼り合わせさらに両面をフィルムで覆ったのち熱成工程において熱硬化性樹脂の一部を長繊維からなる織布に含浸させると

をしたものでは、部ごとに周長が異なるため、金型に均一に巻きつけることが出来ず、テープ状のプリプレグ材料の両側に切り込みを入れて金型に巻きつけていた。この切り込みにより、長繊維からなる織布を用いたにもかかわらず繊維の不連続な、かつ、繊維含有量の少ない部分が、すなわち繊維による補強効果の小さい部分が成形品に生ずる。

また前述のL形材料に補強のためリブを一定間隔で一体成形により形成させたものでは、長繊維からなる織布のみでは、リブの部分で、とくに繊維の含有量が少なく補強効果が少なくなり、強度の低いものしかえられない。

長繊維のみからなるプリプレグ材料の欠点を補うため、もしくは短繊維のみからなるプリプレグ材料の欠点を補うためアール・エイチ・アクリー(R. H. ACKLEY)らは連続な長繊維からなる一方向のロービングと短繊維を組み合わせたXMCなる成形材料を開発しその機械的性質について報告しているが(ザ・シサイエティ・

ともに、熱硬化性樹脂を半硬化状態にするプリプレグ材料の製造法、短繊維の層を長繊維からなる織布の上に形成したものと、液状の熱硬化性樹脂組成物を液状の熱硬化性樹脂組成物が短繊維の層又は長繊維からなる織布のいずれかに面するようにして貼り合わせ、さらにフィルムを有しない面をフィルムで覆ったのち熱成工程において、フィルム面の熱硬化性樹脂組成物を短繊維の層及び長繊維からなる織布に含浸させるとともに熱硬化性樹脂を半硬化状態にするプリプレグ材料の製造法及び長繊維からなる織布に液状の熱硬化性樹脂組成物を吹き付けこの上にさらに短繊維からなる層を形成させたもの、又は長繊維からなる織布の上に短繊維からなる層を形成させ、この上に、液状の熱硬化性樹脂組成物を吹き付けたものの両面をフィルムで覆い、熱成工程において吹き付けた熱硬化性樹脂組成物を短繊維からなる層及び長繊維からなる織布に含浸させるとともに熱硬化性樹脂を半硬化状態にするプリプレグ材料の製造法に関する。

本発明は長繊維からなる織布と短繊維からなる層を重ね合わせた構造としたプリプレグ材料であるため、複雑な断面形状を有する成形品を成形する場合においても金型に巻き付けたのち加熱加圧成形の際に短繊維からなる層が樹脂とともに流れて全体に繊維含有率の一定な、いしかえると強度のばらつきの少ない製品を得ることができる。

本発明における長繊維からなる織布と短繊維からなる層の比率は特に限定しないが、短繊維からなる層を併用した効果を得るためには、

$$\frac{\text{短繊維からなる層の重量}}{\text{連続な長繊維からなる層の重量}} = \frac{20}{100} \text{ 乃至 } \frac{200}{100}$$

が望ましい。

織布を構成する長繊維は、20インチ以上とされる。また、使用する短繊維の長さは $\frac{1}{4}$ インチ以上4インチ以下とされる。

$\frac{1}{4}$ インチより短い場合には、短繊維の補強効果が小さく、また4インチより長い場合には金型で成形される場合に繊維が配向し、もしくは

以下実施例により本発明を説明する。部とあるのは重量部である。

#### 実施例1

炭素 $\phi$ 長繊維からなるロービング、トレカT200A(東レ株式会社製商品名)を $\frac{1}{4}$ インチの長さに切り、短繊維とした。この短繊維をエポキシ当量184~194g/当量のビスフェノールA型エポキシ樹脂100部(チバガイギー社製商品名GY-260)にふっ化ほう素錯塩(橋本化成製商品名BF<sub>3</sub>-400)3部を均一に混合したエポキシ樹脂に33重量%になるように50 $\pm$ 2℃で加えて均一に混合した。この短繊維を含むエポキシ樹脂をポリプロピレンフィルム(東レ株式会社製、トーレ40番Type2505)の上に300g/m<sup>2</sup>としてロールコーターを用いて塗工したのちこの上に炭素長繊維からなる200g/m<sup>2</sup>の織布、トレカ6343(東レ株式会社製商品名)を貼り合わせさらにその上に同じポリプロピレンフィルムを貼り合わせサンドイッチ状にして巻きとり、80℃で

は流れにくいため繊維の含有率を一定にすることが困難になる。 $\frac{1}{4}$ インチ以上、4インチ以下の場合には、繊維の補強効果が大きく、かつ複雑な形状に成形する場合でも樹脂と繊維が均等に流れるために繊維含有率が一定であり、強度のばらつきを生じない。使用する繊維の種類には制限がなく、ガラス繊維、炭素繊維、テロン繊維、全芳香族ポリアミド系繊維などが目的に応じて使用される。

使用する熱硬化性樹脂組成物は半硬化状態にすることができるものであれば特に制限はなく、速硬化が要求される場合にはポリエステル樹脂組成物が、また寸法精度、電気特性、機械特性が要求される場合にはエポキシ樹脂組成物が使用される。

プリプレグ材料を製造する際の熟成工程、セパレーターとして用いるフィルムの材質、フィルム面への熱硬化性樹脂組成物の塗工方法および長繊維からなる織布に液状の熱硬化性樹脂組成物を吹き付ける方法には特に制限はない。

48時間熟成してエポキシ樹脂組成物を含浸させるとともに、半硬化状態にしてプリプレグ材料とした。このプリプレグ材料を巾12.5cmのテープにスリットしたのち10cm間隔に両側に3cmの切れ目を入れ、これを第1図に示したブリー-の金型に30~40℃で15層巻きつけたのち110℃に加熱し、加圧成形したのち、そのまま150℃に昇温して1時間硬化させた。100℃まで冷却したのちブリー-を金型から取り外し、さらに160℃で4時間硬化させてブリー-とした。

#### 比較例1

実施例1で用いたエポキシ樹脂組成物をポリプロピレンフィルムに200g塗工し、この上に炭素長繊維からなる300g/m<sup>2</sup>の織布、トレカ6342(東レ株式会社製商品名)を貼り合わせ、さらにその上にポリプロピレンフィルムを貼り合わせ両面をフィルムで覆って巻きとり、80℃で48時間熟成してエポキシ樹脂組成物を含浸させるとともに半硬化状態にしてブ

リブreg材料とした。このリブreg材料を用いて、実施例1と、同一の方法によってブーリーを成形した。

#### 実施例2

炭素長繊維からなるロービングトレカT200Aを2インチの長さに切り短繊維にするとともに、炭素長繊維からなる200g/m<sup>2</sup>の織布、トレカ6343上に100g/m<sup>2</sup>の短繊維からなる層を形成させ、これと実施例1で用いたエポキシ樹脂組成物をポリプロピレンフィルム上に200g/m<sup>2</sup>塗工したものと貼り合わせ、ポリプロピレンフィルムをさらに貼り合わせ両面を覆って巻きとり、80℃で48時間熟成してエポキシ樹脂組成物を含浸させるとともに、半硬化状態にしてリブreg材料とした。このリブreg材料を用いて実施例1と同一の方法によってブーリーを成形した。

#### 実施例3

炭素長繊維からなるロービング、トレカT200Aを4インチの長さに切り短繊維にすると

成した。

この両面をポリプロピレンフィルムで覆って巻きとり80℃で45時間熟成してエポキシ樹脂組成物を含浸させるとともに半硬化状態にしてリブreg材料とした。

このリブreg材料を実施例1と同一の方法によってブーリーを形成した。

実施例1～4、比較例1のブーリーについて圧縮破壊荷重及び成形品のエポキシ樹脂含有率を求め結果を表1に示した。なお成形品のエポキシ樹脂含有率は東レ株式会社トレカ技術資料CF-04RIにより求めた。

表1 ブーリーの圧縮強さ及びエポキシ樹脂含有率

試番	項目	圧縮破壊強さ(kgf)	エポキシ樹脂含有率(重量%)
実施例1		2,900	27.5
" 2		2,800	27.8
" 3		3,100	27.4
" 4		3,000	27.5
比較例1		2,200	27.7

ともに炭素長繊維からなる200g/m<sup>2</sup>の織布、トレカ6343上に100g/m<sup>2</sup>の短繊維からなる層を形成させた。この上に実施例1で用いたエポキシ樹脂組成物を80℃に加熱して80℃に保ったノズル(新倉工業製 $\frac{1}{8}$ E×620、0.5kgf/cm<sup>2</sup>で使用)から、200g/m<sup>2</sup>吹き付けたのち両面をポリプロピレンフィルムで覆って巻きとり80℃で45時間熟成してエポキシ樹脂組成物を含浸させるとともに半硬化状態にして、リブreg材料とした。

このリブreg材料を実施例1と同一の方法によってブーリーを成形した。

#### 実施例4

実施例1で用いたエポキシ樹脂組成物を80℃に加熱し80℃に保ったノズル(新倉工業製 $\frac{1}{8}$ E×620、0.5kgf/cm<sup>2</sup>で使用)から200g/m<sup>2</sup>で炭素長繊維からなる織布トレカ6343に吹きつけ、さらにこの上に炭素長繊維からなるロービングトレカT200Aを2インチの長さに切った短繊維を100g/m<sup>2</sup>の層として形

本発明になるリブreg材料は、短繊維からなる層と長繊維からなる織布とを組み合わせることにより複雑な断面形状を有する成形物を成形する際に短繊維により連続な長繊維からなる織布に入れた切り込みの欠点を補うことができ、また長繊維からなる織布のみでは成形に際して樹脂とともに繊維を流すことができないため、繊維含有率を高めることが出来ない部分にも短繊維を充てんすることができるなどの効果があり表1に例示したごとく成形物の強度を高めることができる。

また本発明になるリブreg材料は、短繊維を液状の熱硬化性樹脂組成物に分散し、この短繊維を含む熱硬化性樹脂組成物をフィルムに塗工したのち、長繊維からなる織布と貼り合わせさらに両面をフィルムで覆ったのち熟成工程において熱硬化性樹脂の一部を長繊維からなる織布に含浸させるとともに、熱硬化性樹脂を半硬化状態にする方法により、あるいは短繊維の層を長繊維からなる織布の上に形成したものと液

状の熱硬化性樹脂組成物を工したフィルムを液状の熱硬化性樹脂組成物が短繊維の層又は長繊維からなる織布のいずれかに面するようにして貼り合せ、さらにフィルムを有しない面をフィルムで覆ったのちあるいは長繊維からなる織布に液状の熱硬化性樹脂組成物を吹き付けこの上に、さらに短繊維からなる層を形成させたもの又は長繊維からなる織布の上に短繊維からなる層を形成させ、この上に液状の熱硬化性樹脂組成物を吹き付けたものの両面をフィルムで覆い熟成工程において熱硬化性樹脂組成物を短繊維からなる層及び長繊維からなる織布に含浸せしめるとともに熱硬化性樹脂を半硬化状態に製造される。

これらの製造法によって長繊維からなる織布を損なうことなくまた目ずれなどを起さることなくプリプレグ化することができ、プリプレグ材料の品質が安定し、これを用いた成形品は強度、外観などのばらつきの少ないすぐれたものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例で用いたブリー金型の断面図である。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

第 1 図

